Über die Konstitution

des

Dianisidins und Diphenitidins.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

FRITZ BAUKE.

AUS BERLIN.

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

1892.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Seit einigen Jahren haben drei vom Diphenyl sich ableitende Diamine in der Farbentechnik eine grosse Bedeutung erlangt, insofern sie zur Herstellung von zahlreichen Baumwolle direkt färbenden, sogenannten substantiven Farbstoffen dienen. Diese drei Basen, Benzidin, Tolidin und Dianisidin genannt, haben das Gemeinsame, dass sie durch molekulare Umlagerung von Hydrazoverbindungen dargestellt werden nach einer Reaktion, deren Mechanismus noch nicht aufgeklärt ist.

Von den genannten Basen ist das Benzidin nicht allein am längsten bekannt, sondern auch der einfachste und am besten untersuchte Körper. Es wurde bereits im Jahre 1845 durch Zinin[1]) in der Weise erhalten, dass er das aus Azobenzol und Schwefelammonium gebildete Reaktionsprodukt in Säuren auflöste. A. W. Hofmann[2]) zeigte, dass in diesem Reaktionsprodukt eine neue, mit dem Benzidin isomere Substanz, das neutrale Hydrazobenzol, enthalten ist, welches erst unter dem Einfluss von Mineralsäuren in das basische Benzidin übergeht. Fittig[3]) wies dann später nach, dass das Benzidin ein Diamidodiphenyl ist, indem es ihm gelang, durch Reduktion eines aus Diphenyl hergestellten Dinitrodiphenyls Benzidin zu erhalten. Dieses wurde von P. Griess[4]) dadurch bestätigt, dass er umgekehrt aus dem Benzidin durch Entfernen der beiden Amidogruppen Diphenyl erhalten konnte. Eine Aufklärung über die Konstitution des Benzidin lieferten die Untersuchungen von G. Schultz[5]). Aus denselben geht hervor, dass in der Base die beiden Amidogruppen in Parastellung zu der Verbindungsstelle der beiden

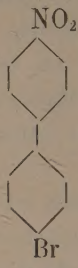
[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1845), **36**, 93.
[2]) Jahresbericht der Chemie für 1863, 424.
[3]) Liebigs Annalen der Chemie **124**, 277.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. **101**, 91.
[5]) Liebigs Annalen der Chemie **174**, 227.

Benzolreste stehen. Dieser Beweis wurde in folgender Weise geführt:

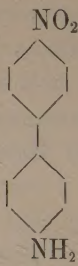
Wird in dem aus Diphenyl erhaltenen bei 198° schmelzenden Nitroamidodiphenyl, welches bei der Reduktion in Benzidin übergeht, die Amidogruppe durch Brom ersetzt, so entsteht Nitrobromdiphenyl,

$$C_{12}H_8\begin{cases}Br\\NO_2\end{cases},$$

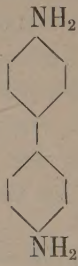
welches bei der Oxydation teilweise in p-Brombenzoësäure teilweise in p-Nitrobenzoësäure übergeht. Hieraus folgt, dass das in Rede stehende Nitrobromdiphenyl die Konstitution



haben muss. Naturgemäss folgt hieraus für das Nitroamidodiphenyl die Konstitution



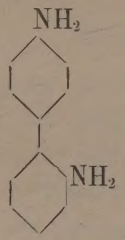
woraus sich für das Benzidin die Konstitution ergiebt:



G. Schultz hat dann weiter nachgewiesen, dass das Benzidin nicht das einzige Reaktionsprodukt von Säuren auf Hydrazobenzol ist, sondern dass neben ihm in kleineren

Mengen noch eine zweite isomere Base entsteht, welche Diphenylin genannt wurde. Die Konstitution dieses Körpers wurde von G. Schultz[1]) in folgender Weise aufgeklärt:

Das Diphenylin entsteht durch Reduktion des Isonitroamidodiphenyls, welches durch partielle Reduktion des Isodinitrodiphenyls erhalten wird. Isonitroamidodiphenyl geht bei Ersatz der Amidogruppen durch Brom in ein Nitro-p-Bromdiphenyl über, welches bei der Oxydation p-Brombenzoësäure giebt. Da nun von Isodinitrodiphenyl durch Nitrieren das o-Nitrodiphenyl entsteht, so muss das oben erwähnte Nitro-p-Bromdiphenyl ein o-Nitro-p-Bromdiphenyl sein, bei welchem Nitrogruppe und Brom sich an verschiedenen Kernen befinden. Hieraus folgt für die Konstitution des Diphenylins das Schema



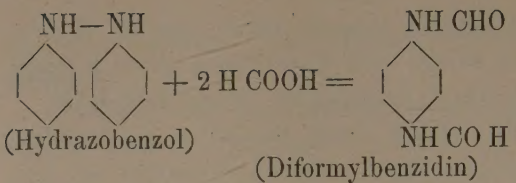
Demgemäss ist es, von der Verbindungsstelle der beiden Phenylreste aus gerechnet, als ein p-o-Diamidodiphenyl zu bezeichnen.

Hieraus ergiebt sich, dass bei der molekularen Umlagerung von Hydrazoverbindungen die Amidogruppen nicht allein in die Para-, sondern auch in die Orthostellung zu der Verknüpfungsstelle der Phenylreste treten können.

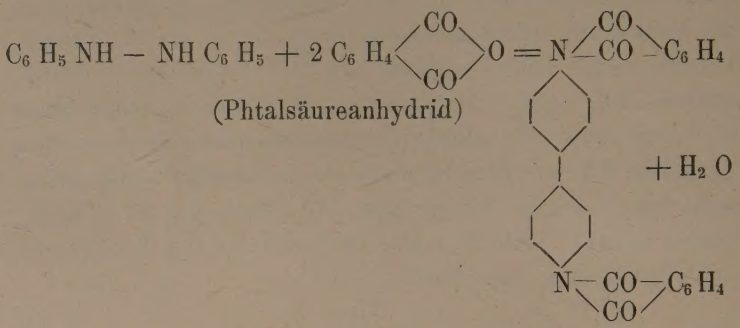
Dass die Atomverschiebung in den Hydrazokörpern nicht nur allein durch Mineralsäuren (Salzsäure und Schwefelsäure), sondern auch durch organische Säuren und auch deren Anhydride unter Bildung des entsprechenden Benzidinsalzes von statten geht, zeigen die Versuche von Stern und Brandowsky. D. Stern[2]) liess Ameisensäure und Phtalsäureanhydrid auf Hydrazobenzol einwirken und erhielt Diformylbenzidin und Diphtalylbenzidin

---

[1]) Liebigs Annalen der Chemie **207**, 349.
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **17**, 379.

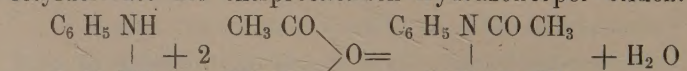


(Hydrazobenzol) (Diformylbenzidin)



(Phtalsäureanhydrid) (Diphtalylbenzidin).

Den Beweis, dass diese Körper wirklich der Benzidinreihe angehören, also dass die angewandten Hydrazoverbindungen eine Umlagerung erfahren haben, lieferte Stern dadurch, dass er auf Benzidin Ameisensäure und Phtalsäureanhydrid einwirken liess, und die so entstandenen Verbindungen mit den oben erwähnten Substanzen identifizierte. Auch die Säurechloride schliessen sich in ihrem Verhalten den organischen Säuren an, z. B. Benzoylchlorid. Jedoch machen Essigsäure und ihr Anhydrid eine Ausnahme, indem sie keine Umlagerungen hervorrufen, sondern Mono und Diacetylderivate der entsprechenden Hydrazokörper bilden.



Diacetylhydrazobenzol.

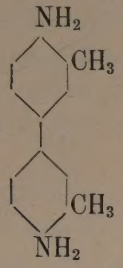
Diese Beobachtungen wurden von Brandowsky[1]) teilweise bestätigt und durch Versuche mit Oxalsäure ergänzt.

Betrachtet man die nächst höheren Homologen des Benzidins, so ist Folgendes zu bemerken:

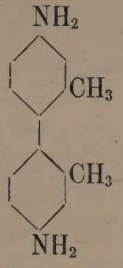
Petrieff[2]) stellte aus dem o-Hydrazotoluol durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid in ätherischer Lösung

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges **17**, 1181.
[2]) ibid. **6**, 557.

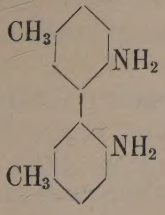
ein o-Tolidin dar; demselben kommt, wie es sich aus der Untersuchung von G. Schultz[1]) ergiebt, die Konstitution zu



Das entsprechende Metaderivat erhielt Goldschmidt[2]) aus m-Hydrazotoluol mittelst Schwefelsäure in alkoholischer Lösung. Wahrscheinlich hat dieses m-Tolidin die Konstitution



Auch das dritte Hydrazotoluol, die Paraverbindung, liefert ein Tolidin, welches von Melms[3]) zuerst dargestellt wurde. Dieses p-Tolidin kann in Bezug auf die Stellung der Amidogruppen nicht wie das Benzidin konstituiert sein, weil die Parastellungen im Hydrazotoluol nicht mehr frei, sondern durch Methylgruppen besetzt sind. G. Schultz[4]) hat gezeigt, dass man es hier mit einem Körper zu thun hat, der dem Diphenylin analog zusammengesetzt ist, indem es sich herausstellte, dass die beiden Amidogruppen in Orthostellung zu der Bindungsstelle der beiden Benzolreste getreten sind. Das p-Tolidin hat demgemäss die Konstitution



[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **17**, 467. [2]) ibid. **II**, 1624. [3]) ibid. **3**, 554.
[4]) Privatmittheilung.

Analoge Umlagerungen wurden bei den Hydrazoxylolen von Nölting und Stricker[1]) erhalten.

Ferner beobachtete Nietzki und Goll[2]) eine Umlagerung des α-Hydrazonaphtalins in zwei isomere, Naphtidin und Dinaphtylin genannte Basen, welche sich bezüglich der Eigenschaften ihrer Salze dem Benzidin vollkommen analog verhalten.

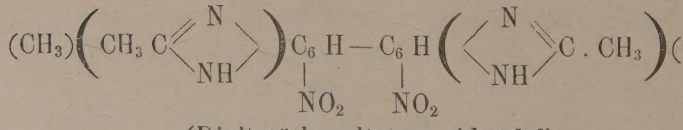
Das Studium der molekularen Umlagerungen hat sich nicht nur allein auf die Hydrazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe, sondern auch auf deren Substitutionsprodukte erstreckt.

Zwar erhielten Heumann und Mentha[3]) aus p-Chlorhydrazobenzol mit Säuren kein Benzidinderivat, sondern Parachloranilin und Dichlorazobenzol und schlossen daraus, dass nur dann Benzidinbildung eintreten könne, wenn die Parastellungen in den betreffenden Hydrazokörpern noch unbesetzt seien. Jedoch lässt sich durch ein Verfahren von G. Schultz, das später zur Besprechung gelangen wird, doch aus diesem p-Chlorhydrazobenzol ein Chlorbenzidin darstellen. Dasselbe wurde auch später von Mentha und Heumann[4]) nach dieser Methode erhalten. In analoger Weise erhielt Laubenheimer[5]) aus m-Chlorhydrazobenzol ein m-Dichlorbenzidin.

Ebenso wie die Chlorsubstitutionsprodukte der Hydrazobenzole lassen sich die entsprechenden Bromverbindungen umlagern. So gelang es Gabriel[6]) aus m-Bromhydrazobenzol ein Brombenzidin darzustellen. Ferner erhielt Bankiewicz[7]) aus dem Hydrazodinitroacettoluid durch verdünnte Salzsäure und gleichzeitiger Wasserabspaltung ein Dinitroäthenyltetraamidoditolyl. Dieser Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$CH_3 . C_6 H_2 (NH\,CO\,CH_3)(NO_2)\,NH - NH\,(NO_2)(NH . CO\,CH_3)\,C_6 H_2 . CH_3 =$$

(Hydrazodinitroacettoluid)



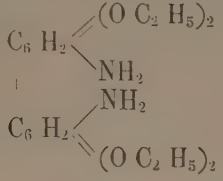
(Dinitroäthenyltetraamidotolyl).

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges **21**, 3143. [2]) ibid. **18**, 3254. [3]) ibid. **19**, 1686. [4]) ibid. **19**, 2970. [5]) ibid. **8**, 1625 [6]) ibid. **9**, 1407. [7]) ibid. **21**, 2407.

Auch ist noch die Darstellung eines Hydrazoderivates des Hydrochinons:

$$(C_2H_5O)_2C_6H_3NH—NHC_6H_3(C_2H_5O)_2$$

und dessen Umlagerung in eine Diphenylbase:

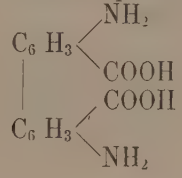


anzuführen.

Diese Arbeit wurde von Nietzki[1]) ausgeführt. Ferner wurden von Griess[2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf o- und m-Hydrazobenzoësäure:

$$H.OOC.C_6H_4NH—NHC_6H_4COOH$$

zwei Diamidodiphensäuren:



erhalten.

Zu allen bisher genannten molekularen Umlagerungen in die Diphenylderivate war es nötig, die betreffenden Hydrazoverbindungen vor ihrer Verwendung zu isolieren. Einfacher verfährt man nach G. Schultz[3]), wenn man direkt von den Azokörpern ausgeht und dieselben in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt.

Bei den Versuchen, um die Brauchbarkeit seiner Methode zu beweisen, gelang es G. Schultz[4]) selbst auch in solchen Fällen eine molekulare Umlagerung zu erzielen, in denen früher dieses missglückte. Dabei zeigte es sich, dass Azokörper, welche der Ortho- und Metareihe angehören, durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür sofort glatt, analog wie Azobenzol, in die entsprechenden Diphenylbasen übergehen. Gewöhnlich sind die schwefelsauren Salze der letzteren in Wasser schwer löslich und können so die Basen gefällt werden. Auch die der Parareihe lassen sich

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **12**, 40; [2]) ibid. **7**, 1612.
[3]) Liebigs Annalen der Chemie. **207**, 330
[4]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **17**, 463.

umlagern, am leichtesten durch Stehenlassen in der Kälte. Jedoch Azoverbindungen, welche Hydroxyl- oder Amidogruppen enthalten, werden nicht in Diphenylbasen verwandelt, sondern an der Bindungsstelle der beiden Stickstoffatome gespalten. Dies zeigt der Versuch mit dem Acetylamidoazobenzol, es bildete sich bei der Einwirkung des Zinnchlorür Anilin und p-Phenylendiamin.

Es gelang ferner sehr leicht das p-Dichlorazobenzol in die entsprechenden Dichlorbenzidine überzuführen, was Mentha und Heumann[1]) auf dem alten Wege mittelst Hydrazoverbindung nicht gelingen wollte. Ebenso wie die Paraverbindung, verhält sich das m-Dichlorazobenzol

$$Cl\,C_6\,H_4\,N = N\,C_6\,H_4\,Cl \text{ in } NH_2\,Cl\,C_6\,H_3 = C_6\,H_3\,Cl\,NH_2$$

Aus dem p-Dibromazobenzol wurde das analoge Dibrombenzidin neben p-Bromanilin erhalten. Ferner stellte G. Schultz auf diesem Wege die drei isomeren Tolidine dar. Sehr eigentümlich ist das Verhalten der höheren Homologen des Benzols dieser Reaktion gegenüber; die Beobachtung lehrt, dass dieselbe bedeutend schwieriger von statten geht, und bei den höchsten Gliedern überhaupt keine Umlagerung mehr eintritt. So gelingt es noch ziemlich gut o- und p-Azoäthylbenzol zu Diphenylbasen umzulagern, hingegen liefert schon m-Azoxylol hauptsächlich m-Xylidin
und nur geringe Mengen einer Base, deren Reindarstellung nicht gelingen wollte. Bei den Azomesitylen gelang es nicht, eine Umlagerung zu erreichen, woraus hervorgeht, dass die Hydrazoverbindungen der Metareihe sich überhaupt nicht umlagern lassen.

Die Gesetzmässigkeit der molekularen Umlagerungen lässt sich nach dem Obigen folgendermassen formulieren: Die Versuche haben ergeben, dass Hydrazoverbindungen sich zu Diparaamidobenzidine umlagern, wenn dieses der Konstitution nach möglich ist. Anderenfalls entstehen Paraortho-Verbindungen (Diphenylin) oder Diorthoverbindungen (p-Tolidin). Ist auch das letztere nicht möglich, so erfolgt keine Umlagerung.

---

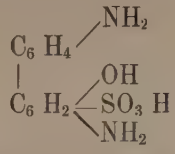
[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1686

Von neueren Versuchen über molekulare Umlagerung der Hydrazokörper sind noch folgende anzuführen.

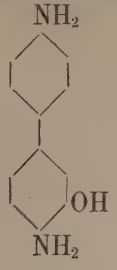
Weinberg[1]) stellte Oxydiphenylbasen dar auf dem Wege der molekularen Umlagerung. Er wollte untersuchen, ob diejenigen Azokörper, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole entstehen, bei der Reduktion in Oxydiphenylbasen übergeführt werden können. Der einfachste Repräsentant derartiger Basen ist das Diamidooxydiphenyl. Er glaubte, dass die Umlagerung bei Benzolazophenol nicht stattfinden könne, weil die Hydroxylgruppe in Parastellung zur Azogruppe steht, deshalb suchte er die Parastellung in dem Phenol zu eliminieren durch eine Gruppe, welche sich nachher wieder entfernen liess und fand zu diesem Zwecke die Sulfogruppe als die geeignetste. Diazobenzol wurde mit Paraphenolsulfosäure verbunden und der entstandene Oxyazokörper reduziert. Die Reaktion verlief glatt zu Diamidooxydiphenylsulfosäure

$$C_6 H_5 N = N C_6 H_3 (OH) SO_3 H$$ ging über

in



Dieser Körper wurde nun mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzt. Dabei entstand dann das Sulfat des Diamidooxydiphenyls, welchem wahrscheinlich die Konstitution

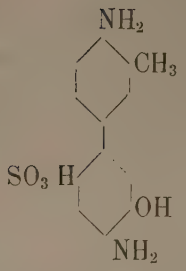


zukommt.

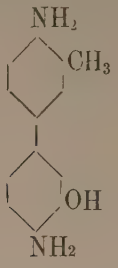
Auf diese Art wurden mehrere höhere Homologen dieser ebengenannten Base dargestellt, z. B. aus der Diamidooxyphenyltolylsulfosäure das Diamidooxyphenyltolyl:

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **20,** 3171.



(Diamidooxyphenyltolylsulfosäure)

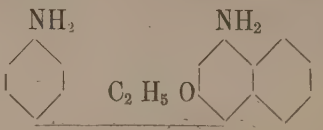


(Diamidooxyphenyltolyl).

Neben den hier angeführten Oxydiphenylbasen sei noch eine erwähnt, welcher die Gruppe Phenylnaphtyl zu Grunde liegt. Aus dem Benzolazo-β-naptholäthyläther

$$C_6 H_5 N = N C_{10} H_6 - \beta - O C_2 H_3$$

entsteht durch Reduction und Umlagerung Diamidoäthoxynaphtylphenyl.



Auch mit den Azoxykörpern sind Versuche zur Überführung in Benzidinbasen gemacht worden, sowohl von Schraub[1]), als auch von Wald[2]), welche aber zu keinem anderen Resultate führten, als dass diese Körper zu einfachen Aminen reduziert werden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, besitzt die interessante Reaktion der molekularen Umlagerung nicht nur theoretischen, sondern auch hohen praktischen Wert, denn durch dieselbe werden Ausgangsmaterialien zur Darstellung der sogenannten

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **8**, 619. [2]) ibid. **10**, 137.

„substantiven Baumwollfarbstoffe“ erhalten. Diese Farbstoffe haben ihre ganz ungewöhnlich hohe Bedeutung dadurch erlangt, dass sie die Fähigkeit besitzen, Baumwolle direkt zu färben. Der erste dieser substantiven Baumwollfarbstoffe wurde 1885 durch die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen „Kongo“ in den Handel gebracht, daher wird die ganze Klasse dieser Farbstoffe als die „Kongogruppe“ bezeichnet. Das Kongo selbst wurde erhalten durch Kombination des durch Diazotieren des Benzidins erhaltenen Tetrazodiphenylchlorids mit Naphtionsäure, und besitzt als Natronsalz die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4[_4]N=N(\beta)C_{10}H_5\begin{cases}\alpha\ NH_2\\ \alpha\ SO_3Na\end{cases}\\ \quad\vert\\ C_6H_4[_4]N=N(\beta)C_{10}H_5\begin{cases}\alpha\ SO_3Na\\ \alpha\ NH_2\end{cases}\end{array}$$

Durch die Untersuchungen von G. Schultz u. A. hat sich herausgestellt, dass die Eigenschaft dieser Farbstoffe beim Kochen der wässerigen Lösung mit Baumwolle sich mit der letzteren zu verbinden, und dieselbe auf diese Art waschecht zu färben, zweifellos von dem Diphenylrest und nicht von dem Reste der Naphtionsäure herrührt. Auch die Konstitution der angewandten Base ist massgebend betreffs ihrer Farbfähigkeit, denn es hat sich ergeben, dass nur die Parastellung der beiden Amidogruppen zu den Benzolresten im Benzidin dem Kongo die Fähigkeit erteilt, sich mit der Pflanzenfaser zu verbinden, wohingegen das Diphenylin Farbstoffe liefert, welche Baumwolle nur schwach färben.

Von den homologen Tolidinen verhält sich nur das o-Tolidin dem Benzidin anolog, und es findet dies seine Erklärung, durch den von G. Schultz geführten Beweis, dass auch hier die Amidogruppen die Parastellung einnehmen.

Zu dieser Gruppe der substantiven Baumwo lfarbstoffe sind in neuester Zeit eine Reihe schöner rother und blauer Farbstoffe hinzugekommen. Die Grundsubstanzen dieser neuen Farben sind die Dianisidine (Diamidodiphenoläther) oder auch Äther der Oxybenzidine genannt.

Sie werden im Grossen durch molekulare Umlagerung der Hydrazoverbindungen der Phenoläther erhalten. Diese Dianisidine sind bezüglich ihrer Eigenschaft und ihrer Konstitution noch wenig erforscht worden, man findet in der

Litteratur nur angegeben, dass Möhlau[1]) durch Umlagerung von o-Hydrazophenetol ein Diamidodiphenetol erhielt, welches er nur ungenügend beschrieben hat.

Das in der Technik fast ausschliesslich benutzte eigentliche Dianisidin (Dimethoxydiamidodiphenyl) war bisher noch nicht beschrieben worden. Ausserdem waren die Konstitutionsformeln beider Basen nicht bekannt. Diese Umstände bewogen Herrn Dr. Gustav Schultz, mir die Untersuchung der in Rede stehenden Basen zu empfehlen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. Gustav Schultz, sowie der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin, welche mir das Untersuchungsmaterial zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

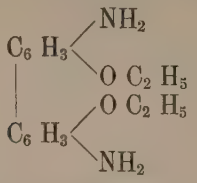
Experimenteller Teil.

Dianisidin und Diphenitidin.

In der Technik kommen zwei Äther der Oxybenzidine Diamidodiphenoläther) zur Verwendung der Methyl- und der Äthyläther. Den ersteren bezeichnet man als Dianisidin, den anderen als Diphenitidin.

1. Diphenitidin.

(Diamidodiphenoläthyläther).



Möhlau erhielt diese Base, wie oben erwähnt, durch Einwirkung von Salzsäure auf o-Hydrazophenetol. Die Umlagerung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

[1]) Journ. f. prakt. Chem [2. Folg.] 19, 381.

$$(O\,C_2\,H_5)\,C_6\,H_4\,NH - NH\,C_6\,H_4\,(O\,C_2\,H_5) = \begin{array}{l} C_6\,H_3 \begin{cases} NH_2 \\ O\,C_2\,H_5 \end{cases} \\ C_6\,H_3 \begin{cases} O\,C_2\,H_5 \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

Die Base stellt aus verdünntem Alkohol krystallisiert, kleine weisse, bei 117° schmelzende Blättchen dar, welche sich an der Luft rasch färben und sich in Säuren unter Bildung der betreffenden Salze leicht lösen. Sie destilliert unter Zersetzung, ist kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser, reichlich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Ferner zeigt die Base ein fast gleiches Verhalten gegen oxydierende Mittel wie das Benzidin. In ätherischer Lösung mit Brom behandelt scheidet sich ein moosgrüner Körper aus, der sich bald an der Luft braun färbt. Das salzsaure Salz färbt sich in wässriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, Brom oder Chlorkalk rot. Mit rotem Blutlaugensalz tritt zum Unterschiede vom Benzidin keine Farbenreaktion ein.

2. Dianisidin.
(Diamidodiphenolmethyläther.)

Unterwirft man den Methyläther des o-Nitrophenols, (o-Nitroanisol) der alkalischen Reduktion und behandelt den so entstandenen Hydrazokörper mit Salzsäure, so entsteht der Diamidodiphenolmethyläther oder das Dianisidin.

$$\begin{array}{l} C_6\,H_3 \begin{cases} NH_2 \\ O\,CH_3 \end{cases} \\ C_6\,H_3 \begin{cases} O\,CH_3 \\ NH_2 \end{cases} \end{array}$$

Das Verhalten dieser bisher noch nicht beschriebenen Base ist bis auf den Schmelzpunkt, der bei 130° liegt, dem des Diphenitidins sehr ähnlich. Dass der Schmelzpunkt höher liegt, als beim Diphenitidin, bestätigt die Regel, dass Methylverbindungen gewöhnlich einen höheren Schmelzpunkt als die analogen Aethylverbindungen besitzen. Übrigens wird sich dieses bei den unten folgenden Untersuchungen wiederholen.

Mit diesen beiden Basen, Diphenitidin und Dianisidin, habe ich nun zunächst eine vergleichende Untersuchung angestellt, welche folgende Resultate ergeben hat.

Pikrate.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Basen mit ein paar Tropfen konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheiden sich nach kurzem Aufkochen die Pikrate aus. Durch Reinigen und Umkrystallisieren aus siedendem Wasser erhält man diese Verbindungen in langen goldgelben Nadeln, von welchen das Dianisidinpikrat bei 220°, das Diphenitidinpikrat bei 218° unter Zersetzung schmilzt. Die Analyse der beiden Pikrate ergab folgende Zahlen:

1. 0,3650 g Substanz lieferten 0,5910 CO_2 und 0,1110 g H_2O = 44,1 % C und 3,3 % H.

Die Formel für das Dianisidinpikrat
$C_{14} H_{16} N_2 O_2 . C_{12} H_6 N_6 O_{14}$ = 44,4 % C und 3,1 % H.

2. 0,3761 g Substanz lieferten 0,5982 g CO_2 und 0,1301 g H_2O = 46,0 % C und 3,9 % H.

Die Formel für das Diphenitidinpikrat
$C_{16} H_{18} N_2 O_2 . C_{12} H_6 N_6 O_{14}$ = 46,1 % C und 3,7 % H.

Gold- und Platinsalze.

Aus der verdünnten salzsauren Lösung fallen auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung die Platindoppelsalze aus. Dieselben besitzen eine schöne gelbe Färbung und krystallisieren in feinen Nadeln. Beim Erwärmen oder bei der Berührung mit der Luft werden sie unter Abscheidung von Platin reduziert. Analog verhält es sich mit den Golddoppelsalzen, welche auch nach kurzer Zeit reduziert werden.

Cadmiumsalze.

Versetzt man eine Lösung der jodwasserstoffsauren Salze der Basen mit Cadmiumjodid, so scheiden sich die Cadmiumjodidsalze in Nadeln aus. Die Schmelzpunkte liegen beim Dianisidincadmiumjodid bei 265°, bei dem Diphenitidincadmiumjodid bei 261°.

Acetylverbindungen.

Bei der Einwirkung von Essigsäure oder deren Anhydrid auf Benzidin gelang es G. Schultz[1]), Mono- und Diacetbenzidine zu erhalten. Die Diacetverbindung schied sich schon beim Kochen in Krystallen aus, während die Monoacetverbindung durch Zusatz von Wasser ausgefällt wurde. Bei den beiden von mir bearbeiteten Basen war bei der Einwirkung von Eisessig auf dieselben gegenüber dem Verhalten des Benzidins insofern eine Abweichung zu konstatieren, als bei wiederholten und nach verschiedenen Richtungen hin variierten Versuchen eine Abscheidung der erwarteten Diacetverbindungen nicht beobachtet werden konnte.

Versetzte man das Reaktionsprodukt, nachdem es am Rückflusskühler 3 bis 4 Stunden lang gekocht worden war, mit Wasser, so schieden sich prächtige feine Nadeln aus, die man durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten konnte. Die Analyse ergab, dass Diacetylverbindungen entstanden waren.

Das Diacetdianisidin schmilzt bei 238° und die Analyse ergab:

I. 0,3021 g Substanz lieferte 0,7280 g CO_2 und 0,1697 g H_2O = 65,6 % C und 6,2 % H.

Für die Formel:

$C_{14}H_{14}N_2O_2 . C_4H_6O_2$ berechnet sich: 65,5 % C und 6,09 % H.

Das Diacetdiphenitidin schmilzt bei 229° und die Analyse ergab:

II. 0,3623 g Substanz lieferten 0,8921 g CO_2 und 0,2199 g H_2O = 67,1 % C und 6,8 % H.

Für die Formel:

$C_{16}H_{18}N_2O_2 . C_{14}H_6O_2$ berechnet sich: C 67,4 % und H 6,74 %.

Um vollständig sicher zu gehen, wurde für die Bestimmung der Anzahl der in den Verbindungen befindlichen Acetylgruppe das von Liebermann angegebene Titrierverfahren in Anwendung gebracht. 0,5 g Substanz wurden mit 20 ccm normaler Schwefelsäure versetzt und durch normale Kalilauge zurücknitriert. Bei der Berechnung muss die zur Sättigung der Basen verbrauchte Menge Schwefelsäure beobachtet

[1]) Liebigs Annalen der Chemie. **207**, 332.

werden. Die Resultate stimmen für zwei Acetylgruppen gut überein.

Von den verschiedenen Versuchen, die Monoacetverbindungen zu gewinnen, sei die Einwirkung von einer berechneten Menge Acetylchlorid auf die Basen erwähnt. Auch dieses führte nicht zu dem gewünschten Resultate, sondern es ergab sich, dass die eine Hälfte der angewandten Substanzmenge in die schon beschriebenen Diacetverbindungen übergegangen war und der Rest als unveränderte Base zurückblieb.

Benzoylverbindungen.

Lässt man auf je ein Molekül der Basen 2 Moleküle Benzoylchlorid einwirken, so entstehen die Benzoylverbindungen der Diamidodiphenyläther. Die Einwirkung geschieht am zweckmässigsten in einem Kolben in der Hitze, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Hierauf wird der Inhalt des Kolbens mit Natriumcarbonat gekocht, um Spuren unverändert gebliebenen Benzoylchlorids zu zerstören. Die neuen Verbindungen lassen sich gut aus Eisessig umkrystallisieren und reinigen. In Alkohol sind sie schwerer löslich als die angewandten Basen, sie können auch deshalb auf diese Art gereinigt werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen zeigen unter sich keine erheblichen Unterschiede, nur könnte angeführt werden, dass das Benzoyldiphenitidin leichter in Benzol löslich ist als sein Analogon.

Das Benzoyldianisidin schmilzt bei 241°. Die Analyse ergab:

I. 0,2540 g Substanz lieferten 0,6866 CO_2 und 0,1665 g H_2O = 73,7 % C und 5,9 % H.

Aus der Formel:

$C_{14}H_{14}N_2O_2 . C_{14}H_{10}O_2$ berechnet sich 74,3 % C und 5,3 % H.

Das Benzoyldiphenitidin schmilzt bei 236°. Die Analyse ergab:

II. 0,3167 g Substanz lieferten 0,8700 g CO_2 und 0,1665 g H_2O = 74,8 % C und 5,9 % H.

Aus der Formel:

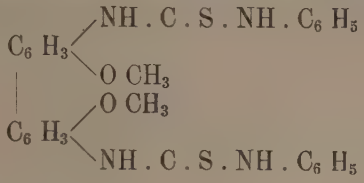
$C_{16}H_{18}N_2O_2 . C_{14}H_{10}O_2$ berechnet sich 75,0 % C und 5,8 % H.

Substituierte Thioharnstoffe.

Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylsenföl auf je ein Molekül der Basen schieden sich nach längerem Stehen in ätherischer Lösung weisse, feine Nadeln aus. Sie sind in Alkohol schwer löslich, und lassen sich auf diesem Wege rein darstellen. Diese Verbindungen sind als substituierte Thioharnstoffe aufzufassen.

Das Diphenylthiocarbamiddianisidin schmilzt bei 180°.

Die Formel:



Die Analyse ergab:

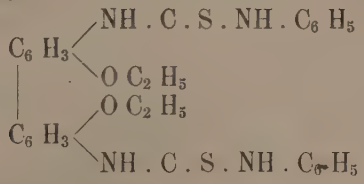
0,2731 g Substanz lieferten 0,6501 g CO_2 und 0,1343 g H_2O = 64,9 % C und 5,4% H.

Nach der Formel:

$C_{14}H_{12}O_2(N_2S.C_7H_7)_2$ berechnet sich 65,3 % C und 5,05 % H.

Das Diphenylthiocarbamiddiphenitidin schmilzt bei 170°.

Die Formel:



Die Analyse ergab:

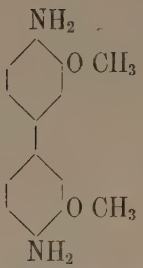
0,2465 g Substanz lieferten 0,5975 g CO_2 und 0,1296 g H_2O = 66,08 % C und 5,8 % H.

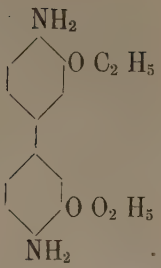
Nach der Formel:

$C_{16}H_{16}O_2(N_2S.C_7H_7)_2$ berechnet sich 66,4 % C und 5,5 % H.

Konstitution

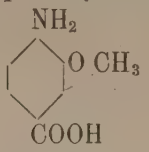
Aus der Darstellung und dem Verhalten auf die Konstitution der beiden Basen schliessen zu wollen, wäre verfrüht, da aus der molekularen Umlagerung allein nicht ohne weiteres mit Sicherheit auf die Konstitution der umlagerten Verbindung geschlossen werden kann. Deshalb sind auch die bisher angenommenen Formeln für die beiden Basen:

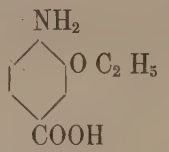




so lange als hypothetisch anzusehen, bis ein direkter Beweis für dieselbe geliefert worden ist. Die Annahme, dass die beiden Amidogruppen analog dem Benzidin angeordnet sind, begründet sich darauf, dass Dianisidin und Diphenitidin ebenfalls das Ausgangsmaterial für die substantiven Baumwollfarbstoffe bilden. Die Stellung der übrigen Gruppen ergiebt sich daraus, dass die beiden Basen aus o-Nitrophenol hergestellt werden. Um nun nachzuweisen, ob die obigen Konstitutionsformeln den Thatsachen entsprechen, habe ich folgende Versuche angestellt:

Zunächst wollte ich in analoger Weise, wie G. Schultz es bei dem Benzidin durchgeführt hatte, die Basen durch Oxydation in bekannte Benzoësäurederivate überführen, aus deren Konstitution sich dann ein Rückschluss auf die Konstitution der Base selbst ergeben musste. Zu diesem Zweck wurden die Acetylverbindungen der beiden Basen in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert. Dabei erhielt ich nach dem Kochen der Oxydationsprodukte mit Natronlauge zwei Verbindungen, welche sich wie die erwartete Oxymethyl-, resp. Äthylamidobenzoësäure





verhalten. Dieselben besitzen die Eigenschaften der Amidosäuren. Mit konzentrierter Salzsäure bilden sie Salze von violetter Farbe, welche aber eben so wenig wie die Säuren selbst krystallisiert erhalten werden konnten. Die aus dem Dianisidin sich ableitende Säure schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2531 g Substanz lieferten 0,5310 g CO_2 und 0,1244 g H_2O = 57,2 % C und 5,4 % H.

Aus der Formel $C_7 H_8 N . O . CO_2 H$. berechnet sich C 57,5 % und H 5,3 %.

Die vom Diphenitidin sich ableitende Säure schmilzt bei 220°. Die Analyse ergab:

0,3124 g Substanz lieferten 0,6921 g CO_2 und 0,1731 g H_2O = 60,7 % C und 6,4 % H.

Aus der Formel berechnet sich $C_8 H_{10} N . O . CO_2 H$ C 60,3 % und H 6,1 %.

Bei der Destillation ihrer Kalksalze oder der Barytsalze gingen die beiden Säuren in das bei 216° siedende o-Amidoanisol resp. bei 218° siedende o-Amidophenetol über.

Da diese Versuche zur Aufklärung der Konstitution der beiden Basen nicht beitrugen, so unternahm ich es, die Frage von einer anderen Seite her zu beantworten.

Durch die Fittig-Würtz'sche Reaktion ist man im Stande, zwei Benzolkerne zu einem Diphenylderivat zu verbinden. Es lag nun nahe, mit Hilfe dieser Synthese den Versuch zu machen, auch die hier in Rede stehenden Diphenylderivate aufzubauen. Es könnte dadurch nicht nur die Stelle gekennzeichnet werden, an welcher die beiden Benzolkerne zusammengetreten sind, sondern auch die Lage der übrigen Seitenketten würde auf das sicherste nachgewiesen.

Das Dianisidin und das Diphenitidin direkt durch die Verkuppelung zweier Benzolkerne darzustellen, wird wohl nicht gelingen, da aus den Beobachtungen von G. Schultz und Anschütz[1]) hervorgeht, dass Benzidine (Diamidodiphenyle) aus Bromanilin mittelst dieser Reaktion nicht erhalten werden konnten, was auch von Jackson[2]), Claus, sowie Sternberg und Rogues[3]) durch ihre Versuche mit p-Bromanilin und Toluidin bestätigt wird. Der Grund liegt in der Anwesenheit der Amidogruppen. Ich beabsichtige nun deshalb, aus den beiden Basen die Amidogruppen zu entfernen und die so entstehenden Verbindungen, welche als Dianisyl und Diphenetyl zu bezeichnen sind, auch zugleich synthetisch darzustellen. Gelingt dies, was durch die Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Ver-

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1802. **9**, 1398.
[2]) „ **10**, 900.
[3]) „ **15**, 316. **16**, 914. **15**, 318. **16**, 910.

bindungen nachgewiesen werden muss, so ist die Konstitution des Dianisidins und Diphenitidins vollkommen klargelegt.

Dianisyl und Diphenetyl.

Das Entfernen der Amidogruppen aus den beiden Basen wurde durch die Zersetzung ihrer Diazoverbindungen erreicht. Die von G. Schultz angegebene Methode erwies sich am zweckmässigsten. Die Basen wurden in absolutem Alkohol gelöst, und in der Kälte tropfenweis eine Auflösung salpetriger Säure in Alkohol hinzugefügt, was sich an der Stickstoffentwickelung, welche nur langsam von Statten gehen darf, kontrollieren lässt. Plötzlich eintretende Beschleunigung der Reaktion liess sich durch Abkühlen vermindern. Nachdem eine Entwickelung des Stickstoffs nach Verlauf von 12 Stunden nicht mehr wahrgenommen wird, ein Zeichen, dass die Reaktion beendet, wurden die Reaktionsprodukte langsam erwärmt, bis der gesammte Alkohol überdestilliert ist. Die Rückstände werden im Vacuum der Destillation unterworfen, und liefern das erwartete Dianisyl und Diphenetyl. Dieselben stellen hellgelbe, ölige Flüssigkeiten dar, deren Eigenschaften wenig Unterschiede aufweisen. Beide Verbindungen sind licht- und luftempfindlich, und nehmen nach längerem Stehen am Licht eine dunkele, syrupartige Konsistenz an.

Das Dianisyl siedet bei 270° im luftverdünnten Raume (100 mm B.).

Die Analyse ergab:

0,4110 g Substanz lieferten 1,184 g CO_2 und 0,253 g H_2O = 78,3 % C und = 6,7 % H

Die Formel $C_{12}H_8(OCH_3)_2$ verlangt für C 78,5 % und H 6,5 %.

Das Diphenetyl findet im luftverdünnten Raume (100 mm B) bei 245°. Die Analyse ergab folgendes Resultat.

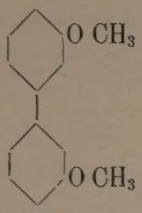
0,312 g Substanz lieferten 0,875 g CO_2 und 0,217 g H_2O = 79.18 % C und 7,6 % H.

Nach der Formel:

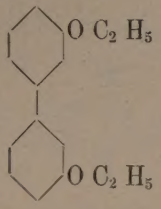
$C_{12}H_8(OC_2H_5)_2$ werden verlangt für C = 79,3 % und H = 7,4 %.

Unter der Annahme, dass Hydrazophenetol und Hydrazoanisol sich in der Weise umlagern, dass die beiden Amido-

gruppen im Dianisidin und Diphenitidin die Parastellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste einnehmen, musste dem Dianisyl die Formel



und dem Diphenetyl die Formel



zukommen.

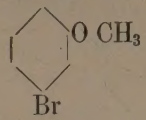
Diese Annahme war bewiesen, sobald es gelang, diese beiden Verbindungen synthetisch aus m-Bromanisol resp. m-Bromphenetol nach der Würtz-Fittig'schen Methode herzustellen.

Wie ich im Folgenden beschreiben werde, ist mir dieses in der That gelungen.

Zur Herstellung der beiden Bromverbindungen ging ich vom m-Dinitrobenzol aus, führte dasselbe zuerst in bekannter Weise in m-Nitroanilin und sodann in m-Nitrophenol über. Zur Überführung in den Methyläther wurde das Kaliumsalz des m-Nitrophenols mit Methyljodid im geschlossenen Rohr 4 5 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach Verjagung des überschüssigen Jodmethyls in Wasser gegossen, wobei der m-Nitrophenolmethyläther sich in dunklen Öltröpfchen ausscheidet, die zu ihrer Reinigung mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung wurde nur der Körper in Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

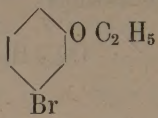
Das m-Nitroanisol wurde sodann durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in m-Anisidin übergeführt. Diese Base wurde aus dem anfangs erhaltenen Zinndoppelz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen

und nach dem Entfernen des Äthers durch Destillation gereinigt. Hierauf ersetzte ich in dem m-Anisidin die Amidgruppen nach der Sandmeyer'schen Reaktion durch Brom und erhielt so in guter Ausbeute das m-Bromanisol



als ein bei 215—225° siedendes Öl.

In analoger Weise wurde das m-Bromphenetol



dargestellt, welches ein bei 220—230° siedendes Öl bildet. Beide Bromverbindungen besitzen einen widerwärtig stark anhaftenden Geruch.

Zur Überführung des Bromanisols und Bromphenetols mittelst Natrium in Dianisyl und Diphenetyl bediente ich mich anfangs des Äthers als Lösungsmittel. Ich kam jedoch nicht zum Ziel, weil ich statt der erwarteten Diphenylderivate zwei Flüssigkeiten erhielt, welche bei 152° und 172° sieden, und sich bei näherer Untersuchung als Anisol und Phenetol herausstellten.

Ausser durch die Siedepunkte und ihr sonstiges Verhalten wird nun dieses auch durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult bewiesen.

Es ergab z. B.

0,111 gr Substanz vom Siedepunkte 172° in Eisessiglösung (15,02° Gefrierpunkt).

Erstarrungsp. in Lösung	beobacht. Depression	1 g i. 100 g ber.	Molekulargew. gef.	ber.
14,75°	0,30°	0,329	120	121

Das Brom im Bromanisol und Bromphenetol war beim Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung demnach einfach durch Wasserstoff ersetzt worden.

Zum Unterschiede davon verlief die Reaktion sehr gut in Toluol, bereits in der Kälte erhielten die Natriumstückchen den bekannten violetten Überzug. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte wurde das Reaktionsprodukt im Wasserbade auf 80—90° erwärmt. Nach beendigter Einwirkung

wurde vom Bromnatrium abfiltriert, das Toluol abdestilliert, und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um eventuell gebildete Phenole zu entfernen, dann mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Bei gewöhnlichem Luftdruck zersetzte sich der grösste Teil, es musste deshalb im Vacuum gearbeitet werden.

Auf diese Weise gewann ich aus m-Bromanisol und m-Bromphenetol zwei Substanzen, welche sich in allen Eigenschaften wie das aus dem Dianisidin und Diphenitidin dargestellte Dianisyl und Diphenetyl verhielten.

Der aus dem m-Bromanisol dargestellte Körper siedete bei 270° im luftverdünnten Raume (100 mm B).

Die Analyse ergab:

0,3840 g Substanz lieferten 1,1060 g CO_2 und 0,228 g H_2O = 78,4 % C und 6,6 % H.

Aus der Formel

$C_{12}H_8(OCH_3)_2$ berechnet sich für C = 78,5 % und H = 6,5 %.

Das aus dem m-Bromphenetol gewonnene Produkt siedet bei 245° (100 mm B).

Die Analyse ergab:

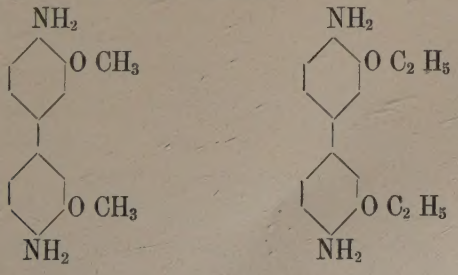
0,312 g Substanz lieferten 0,875 g CO_2 und 0,217 g H_2O 79,18 % C und 7,6 % H.

Die Formel

$C_{12}H_8(OO_2H_5)_2$ verlangt für C = 79,3 % und H = 7,4 %.

Auch in den sonstigen Eigenschaften stimmen das durch Synthese erhaltene Dianisyl und Diphenetyl mit dem aus dem Dianisidin und Diphenitidin dargestellten überein.

Hieraus geht hervor, dass dem Dianisidin und Diphenitidin thatsächlich die Konstitution



zukommt.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.